Beiträge zur Kenntnis der Doppelten Bindung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Herbert Corte

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1934

Tag der Promotion: 27. Juli 1934

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i.W.

1934

421

Referenten: Prof. W. Schlenk
Prof. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zur Kenntnis der Doppelten Bindung.

1. Doppelbindung und Diradikal.

Während die klassische organische Chemie auch in der Doppelbindung gewissermaßen ein valenzchemisch gesättigtes System sah, haben sich in den letzten Jahren die Argumente dafür gehäuft, daß doppelt gebundene Atome auch zur Ausbildung eines Radikalzustandes befähigt sind:

$$A = B \leftrightharpoons \underset{\vdots}{A} - \underset{\vdots}{B}$$

Diese Auffassung unterscheidet sich prinzipiell von der bekannten Tschitschibabinschen Theorie[1]) der Doppelbindung. Während die letztere die Existenz der Doppelbindung überhaupt in Frage stellte, im Aethylen 3wertigen, im Acetylen 2wertigen Kohlenstoff annahm und sich so selbst die Möglichkeit nahm, die geometrischen Isomerien zu deuten, postuliert die moderne Theorie, daß ein Aethylen ein valenztautomeres System darstellt, dessen Doppelbindungszustand das Auftreten, dessen Diradikalform die wechselseitige Umlagerung von geometrischen Isomeren verständlich macht. Eine Reihe von Gründen ist hierfür vor einiger Zeit von Bergmann und Engel[2]) zusammengestellt worden. Von Hendricks und Hilbert[3]) ist vor kurzem darauf hingewiesen worden, daß die magnetischen Eigenschaften der NO- und CO-Doppelbindung mit aller Sicherheit für ein valenztautomeres System gemäß obigem Schema sprechen. Endlich ist auf die absorptionsspektroskopischen Arbeiten von Burawoy[4]) hinzuweisen, der folgendes fand: In allen Stoffen, die doppelte Bindungen enthalten, treten Absorptionsbanden auf, die einem Diradikalzustand des Moleküls zuzuschreiben sind, weil sie mit den charakteristischen Banden wirklicher freier Radikale die Eigenschaft teilen, daß positive Gruppen (NR_2,

---

[1]) J. pr. (2) **30,** 403 (1912).

[2]) Z. phys. Ch. Abt. **B 8,** III, 136 (1930).

[3]) Am. Soc. **53,** 4284 (1931).

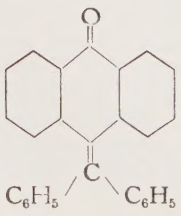
[4]) B. **63,** 3155 (1930); B. **64,** 462. 1636 (1931); B. **65,** 941. 947 (1932); J. pr. (2) **135,** 145 (1932); Ztschr. phys. Chem. (A) **164,** 1 (1933), hier auch Literatur.

OR) nicht bathochrom wirken, und die durch Kohlenwasserstoffreste, die als Substituenten eingeführt werden, in gleicher Weise wie die Banden wirklicher Radikale verschoben werden. Diese Radikalbanden (R-Banden) zeichnen sich bei den gewöhnlichen Substanzen mit Doppelbindung durch geringe Intensität aus, was natürlich darauf zurückzuführen ist, daß nur ein kleiner Teil der Moleküle wirklich im Radikalzustand vorliegt.

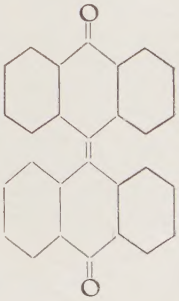
Es mußte aus diesen Ueberlegungen die Folgerung gezogen werden, daß dieselben Substituenten bei ihrer Einführung in das Aethylenmolekül die Häufigkeit des Diradikalzustandes erhöhen, die bei ihrer Einführung in das System des Aethans die Radikalbildung des hexasubstituierten Aethans begünstigen. Es mußte also möglich sein, daß auch bei Aethylenen der typischste Effekt der Radikaldissoziation, nämlich die reversible Farbvertiefung beim Erhitzen, auftritt. Solche Fälle sind bekannt. Es handelt sich um die thermochromen Aethylene. Ich habe deshalb eine eingehende Untersuchung dieser Verbindungen durchgeführt, um festzustellen, ob die Thermochromie mit der Valenzbeanspruchung symbat geht. Ich möchte vorwegnehmen, daß man die auffallende Farbe vieler substituierter Aethylene (z. B. Fulvene) so deuten kann, daß bei ihnen der Diradikalzustand schon bei gewönhlicher Temperatur in sehr merklichem Maße vorliegt; als Stütze für eine solche Auffassung kann die Tatsache angesprochen werden, daß diese farbigen Aethylene beim Abkühlen etwa auf die Temperatur der flüssigen Luft eine wesentliche Farbaufhellung erleiden [5]).

Die interessantesten bekannten und die von mir untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

Benzhydrylidenanthron[6]) **zitronengelb-rubinrot**



Bianthron[7]) **gelb-grün**



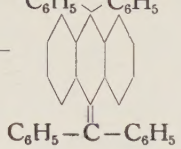
---

[5]) Bergmann u. Christiani, B. **63,** 2560 (1930).

[6]) Padova, Ann. Chim. **19,** 386 (1910).

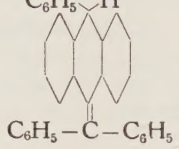
[7]) Meyer, M. **30,** 174; M. 33, 1447.

9-Benzhydryliden-10,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen [8])



10, 10, 10′, 10′-Tetraphenyl-di-9-anthranylen [9])

9-Benzhydryliden-10-phenyl-9, 10-dihydroanthracen [10])

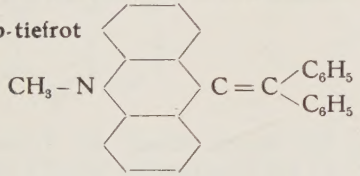


[11])

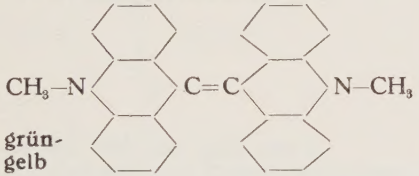
farblos-gelb

9-Benzhydryliden-N. methylacridan

gelb-tiefrot



N, N′-Dimethylbiacriden [12])



grün-gelb

---

[8]) Barnett, Soc. **1927,** 511.

[9]) Von Barnett, Cook und Nixon (Soc. **1927,** 508) ist durch Reduktion von 9,9-Diphenylanthron-10 mit Zinkstaub und Salzsäure ein bimolekulares Reduktionsprodukt erhalten worden, für das die Formel eines Tetraphenyltetrahydrodianthryls angegeben wird. Dieselbe Verbindung entsteht aber auch, wie Liebermann und Lindebaum gefunden haben (B. **38,** 1804 [1905]), durch Bromwasserstoffabspaltung aus 9,9-Diphenyl-10-brom-9,10-dihydroanthracen. Diese letztere Bildungsweise zeigt, daß die Formel von Barnett falsch ist, sie muß durch die oben im Text gegebene ersetzt werden. Die Reaktion von Liebermann ist dann ein Analogon zu der bekannten Bildung von Tetraphenyläthylen aus Diphenylbrommethan (Boissieu, Bl. (2) **49,** 681) oder von Tetra-p.tolyläthylen aus Di-p.tolylbrommethan (Gilman u. Flick, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48,** 461.

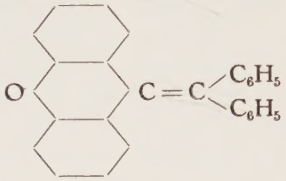
[10]) Ein 10,10'-Dipheny-di-9-anthranylen ist nicht bekannt. Verbindungen von diesem Typ scheinen nicht existenzfähig zu sein — die von Mathews (Soc. **1926,** 236) als Dihydrodianthryl bezeichnete Verbindung ist von Bergmann und Schuchardt (A. **487,** 245 (1931) als Dianthryl erwiesen worden.

[11]) E. Bergmann, B. **63,** 1039 (1930).

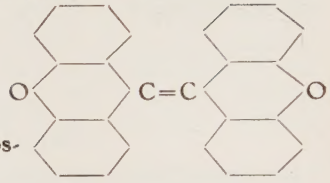
[12]) E. Bergmann und Blum-Bergmann, B. **63,** 761 (1930).

9-Benzhydrylidenxanthon [13])

farblos-
hellrot



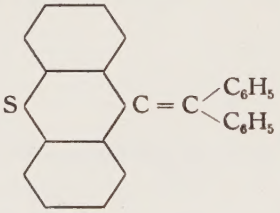
Dixanthylen [14])



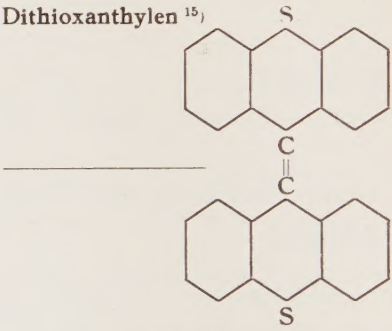
farblos-
blau

Benzhydrylidenthioxanthen

farblos-
gelblich



Dithioxanthylen [15])



Wenn man mit den Aussagen der obigen Tabelle die Tatsache vergleicht, daß Tetrabiphenyläthylen ebenso wie Tetraphenyläthylen keine Thermochromie aufweist, so ergibt sich sofort daß DIE VALENZBEANSPRUCHUNG NICHT DER EINZIGE GRUND FUER DAS AUFTRETEN VON THERMOCHROMIE SEIN KANN; ist doch Hexabiphenyläthan zu 100% in Radikale zerfallen. Ueber die Dissoziationsverhältnisse bei den anderen in diesem Zusammenhang interessierenden Hexaaryläthanen gibt die folgende Uebersicht Auskunft [16]):

	Lösungsmittel	Gehalt an Monomerem
Triphenylmethyl	sd. Benzol	27%
9-Phenylxanthyl	sd. Benzol	82%
Phenylanthronyl	gefr. Benzol	33%
9-Phenylthioxanthyl	gefr. Benzol	14% [17])

[13]) Schönberg B. **64,** 2323 (1931).

[14]) Schönberg B. **61,** 1375 (1928).

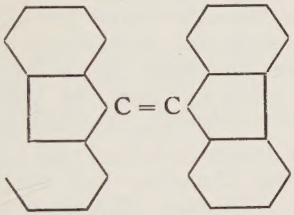
[15]) Schönberg B. **61,** 1377 (1928).

[16]) Nach Walden, Chemie der freien Radikale (Lpz. 1924) p. 117.

[17]) Nach Comberg und Minnes (Am. Soc. **43,** 1940 [1921]) ist dieser Wert mit einem gewissen Fehler behaftet, da das Radikal sehr zersetzlich ist. Phenylacridylradikale haben Gomberg und Tabern (Am. Soc. **48,** 1345 [1926]) zwar in Händen gehabt, ihr Dissoziationsgrad ist aber nicht bestimmt worden.

Diese Uebersicht ist mit den oben dargelegten Gedankengängen zwar insofern in Einklang, als der starken Erhöhung der Dissoziationstendenz beim Uebergang vom Triphenylmethyl zum 9-Phenylxanthyl die Tatsache entspricht, daß Dixanthylen und Benzhydrylidenxanthen nicht aber Tetraphenyläthylen Thermochromie zeigt. Die Stellung des 9-Phenylanthronyl in der Uebersicht ist aber mit der fehlenden Thermochromie des in Tab. 1 angeführten 9-Benzhydryliden-10-phenyl-9.10-dihydroanthracens nicht in Einklang.

Neben der Valenzbeanspruchung der Substituenten müssen noch andere Faktoren für das Auftreten einer Diradikalform maßgebend sein. Wenn man bedenkt, daß Dibiphenylenäthen



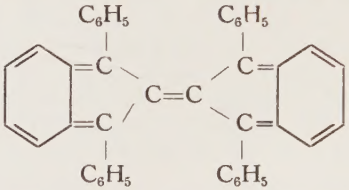
ein roter Kohlenwasserstoff ist, sich also offenbar relativ weitgehend im Diradikalzustand befindet, während das 9-Phenylfluorenyl[18]) praktisch kaum im Radikalzustand existenzfähig ist, so wird man zu der Folgerung gezwungen, daß das Fulvensystem als solches den Diradikalzustand begünstigt, und zwar kann man diese Regel dahin erweitern, daß die Verdoppelung des Fulvensystems besonders wirksam ist. Das zeigt der Vergleich des 9-Benzhydrylidenfluorens und des Benzalfluorens mit Dibiphenylenäthen. Auch die ersteren beiden Kohlenwasserstoffe sind thermochrom, aber nur in geringem Maße. Worauf es nun beruht, daß so ähnlich gebaute Verbindungen wie die in der linken Hälfte der Tabelle 1 stehenden sich so wesentlich verschieden verhalten, läßt sich schwer sagen. Man könnte vermuten, daß diese Unterschiedenheit mit der mehr oder weniger guten Ausbildung eines Fulvensystems zusammenhängt. Sind die Doppelbindungen des mittleren Kerns bzw. der mittleren Kerne, die mit der zentralen Aethylenbindung in gekreuzter Konjugation stehen sollen, sehr benzolähnlich, so ist das Fulvensystem wenig ausgeprägt, und umgekehrt.

Die besonders begünstigende Wirkung eines Fulvensystems auf die Ausbildung eines Radikalzustandes mag schließlich noch durch

---

[18]) Nach Schlenk, Weickel und Herzenstein, B. **43**, 1755 (1910), vgl. A. **372**, 307 (1910).

das Beispiel des Rubrens belegt werden, dem nach Untersuchungen von Moureu und Schülern[19]) die folgende Formel zukommt:



Die Verbindung ist bekanntlich so radikalähnlich, daß sie mit molekularem Sauerstoff ähnlich wie die Triarylmethyle ein Peroxyd bildet.

Wir haben also gesehen, daß zweifellos andere Effekte als nur die Wirkung der Valenzbeanspruchung für das Auftreten oder Ausbleiben der Thermochromie mit maßgebend sind. Trotzdem ist die Erscheinung also solche zweifellos durch Diradikalzustände zu deuten. Das ergibt sich nicht nur aus den bisherigen Spekulationen, sondern kann auch durch folgende Feststellung gestützt werden:

1. Man könnte vermuten, daß es sich bei der Erscheinung der Thermochromie um einen ähnlichen Fall handele wie bei der Blaufärbung der farblosen Nitrosoverbindungen beim Schmelzen. Man könnte also versucht sein, den fraglichen Effekt auf einen Aggregations-Desaggregationseffekt zurückzuführen. Für eine solche Denkweise scheint vor allem die Beobachtung zu sprechen, die bezüglich des Benzhydrylidenanthrons von Padova mitgeteilt worden ist. Dieser Forscher behauptet nämlich, in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (Aceton, Benzol) Molekulargewichte gefunden zu haben, die zwischen 757 u. 1001 liegen. Erst in siedendem Aethylenbromid fand er die auf den theoretischen Wert 358 passenden Zahlen 351 u. 341. Diese Befunde haben sich nicht bestätigen lassen. Selbst die rein gelben Lösungen von Benzhydrylidenanthron in gefrierendem Dioxan und gefrierendem Benzol zeigten das ausschließliche Vorliegen einer monomeren Form an. Die Angaben von Padova sind zweifellos durch die Unsicherheit in der Handhabung der ebullioskopischen Methodik[20]) bedingt, zweitens aber dadurch, daß die beobachteten Siedepunktserhöhungen erheblich zu klein waren (im Mittel nur 0,08°).

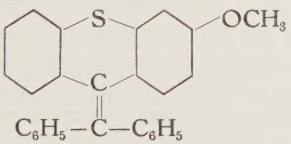
---

[19]) Willemart, C. r. **187,** 385 (1928), vgl. Moureu, Dufraisse u. Enderlin, C. r. **187,** 406 (1928); Moureu, Dufraisse u. Robin, C. r. **188,** 1582 (1929).

[20]) Irrtümer infolge der Anwendung der ebullioskopischen Methode sind sicher häufiger als man denkt. In unserem Laboratorium ist vor einiger Zeit von Bergmann und Fujise (A. **480,** 190 [1930]) in ähnlicher Weise das dimolekulare Dibenzalanthracen von Lippmann aufgeklärt worden.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine andere Erscheinung hingewiesen, die ich beim Benzhydrylidenanthron beobachtet habe. Wenn man seine heißen, roten Lösungen langsam erkalten läßt, so erhält man große, rein zitronengelbe, prismatische Nadeln. Kühlt man sie hingegen schnell ab, so erhält man ein gelbrotes Kristallpulver, das seinem Aussehen nach eine feste Lösung der roten in der gelben Form darstellt. Man hat wohl anzunehmen, daß infolge der schnellen Abkühlung die rote Form, bevor sie Zeit gehabt hat sich umzuwandeln, gezwungen worden ist, sich als solche in das Kristallgitter der gelben einzulagern. Dieser Fall stellt also — und auch das ist ein Zeichen für das Vorliegen des Diradikals in der roten Modifikation — ein Analogon zu der Feststellung von Löwenbein[21]) dar, daß man durch Druck das farblose Hexaphenyläthan in eine gelbe feste Lösung von Triphenylmethyl in Hexaphenyläthan verwandeln kann[22]).

2. Es ist oben als ein Charakteristikum des Radikalzustandes bezeichnet worden, daß positive Gruppen, wie z. B. OCH_3 keine bathochrome Wirkung ausüben. In diesem Sinne spricht für die angegebene Theorie dieser thermochromen Effekte, daß 2-Methoxy-9-benzhydrylidenthioxanthen



auch nur dieselbe Thermochromieerscheinung zeigt wie die methoxylfreie Verbindung.

3. Vor allem kann als ein Beweis für die Sonderstellung der Doppelbindung in thermochromen Aethylenen die Tatsache angesehen werden, daß diese „Doppelbindungen" auch zu abnormen Reaktionen befähigt sind. Vom Dixanthylen ist bekannt, daß es sich durch Schwefel zu Xanthion[23]), durch Phosphorpentachlorid zu Dichlorxanthon[24]) aufspalten läßt. Ich selbst habe beim Dithioxanthylen die analoge Beobachtung machen können.

---

[21]) Löwenbein u. Schmidt, B. **60,** 1855 (1927).

[22]) Auch bei Nitrosoverbindungen z. B. Nitrosopseudocumol, ist übrigens mitunter das Auftreten solcher metastabiler fester Lösungen der grünen Monomeren in der farblosen dimeren Form unter ähnlichen Bildungsbedingungen wie den obigen beobachtet worden (Bamberger, B. **43,** 1842 [1910]).

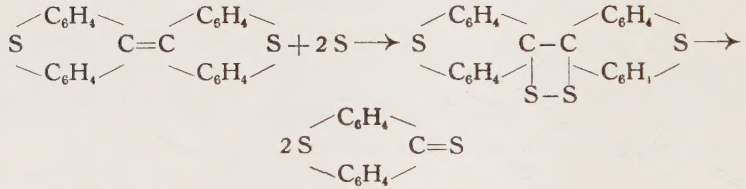
[23]) Schönberg, B. **58,** 1793 (1925).

[24]) Magidson u. Damaskina, C. **1928,** I. 59.

Auch diese Verbindung wird beim Erhitzen mit Schwefel aufgespalten, zweifellos unter Bildung von Thioxanthion, das allerdings bei der Aufarbeitung (bei der Abtrennung kristallisationsunfähiger Nebenprodukte) in Thioxanthon überging. Diese Reaktion kann angesichts der Tatsache, daß Triphenylmethyl mit Schwefel unter Bildung von Bistriphenylmethylsulfid und Bistriphenylmethylpolysulfid[25]) reagiert:

$$2\ (C_6H_5)_3C\ldots + xS \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}(S)_x{-}C\,(C_6H_5)_3,$$

am besten wohl so formuliert werden, daß sich zwei Schwefelatome an die freien Valenzen der Diradikalform des Dithioxanthylens addieren, und daß dann der entstandene stark gespannte Vierring in bekannter Weise entsprechend nachstehendem Schema auseinanderreißt:



Besonders groß ist die Neigung zum völligen Zerreißen der thermochromen Doppelbindung beim Benzhydrylidenanthron, das interessanterweise ja auch einen besonders ausgeprägten thermochromen Effekt zeigt. So erhielt ich, als ich auf Benzhydrylidenanthron Brom zur Einwirkung brachte, ohne dabei die Luftfeuchtigkeit auszuschließen, glatt Anthrachinon[26]). Die Einwirkung von Brom hat überhaupt zu merkwürdigen Ergebnissen geführt. Die erhaltenen Stoffe sind sämtlich sehr labil; beim Behandeln mit Aceton lassen sie den Geruch nach Bromaceton auftreten. Ich beobachtete, daß das 9-Benzhydryliden-10.10-diphenyl-9.10-dihydroanthracen gegen Brom so resistent ist wie Tetraphenyläthylen, während 9-Benhydrylidenthioxanthen ein Dibromid liefert, das unter gewissen Kautelen umkristallisiert werden kann, bei längerem Erwärmen aber das gesamte Brom abgibt. Aus 9-Benzhydrylidenxanthen entsteht unter gleichen Bedingungen ein Tetrabromid, das gleichfalls leicht sein gesamtes Brom verliert und aus 9-Benzhydryliden-N-methylacridan ein Hexa-

---

[25]) Schlenk u. Bornhardt, A. **394**, 182 (1912).

[26]) Anthrachinon entsteht sehr überraschenderweise auch bei der Einwirkung von Natrium, Calciumamalgam oder Diphenylmethylnatrium auf Benzhydrylidenanthron und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung. Ueber ähnliche Beobachtungen hat bereits vor einiger Zeit E. Bergmann (B. **63**, 1039 [1930]) berichtet.

bromid, das beim Versuch es umzukristallisieren 1 Mol. Bromwasserstoff verliert, offenbar also einer intramolekularen Substitutionsreaktion anheim fällt. Es ist sicher kein Zufall, daß die Intensität der Reaktion mit Brom der Intensität der Thermochromie parallel geht.

	Thermochromie	Reakt. mit Brom
Benzhydryliden-diphenyl-dihydroanthracen	0	0
„ -thioxanthen	schwach gelb	Dibromid
„ -xanthen	gelbrot	Tetrabromid
„ -N-methylacridan	rot	Hexabromid
„ anthron	tief rubinrot	Spaltung durch Brom

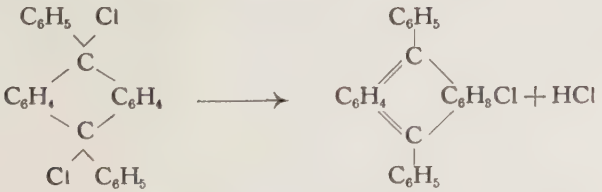
Allerdings läßt sich über die valenzchemische Begründung dieser Parallelität vorläufig nichts aussagen.

Das Auftreten der erwähnten abnormen Bromverbindungen kann, wie schon Bergmann und Christiani hervorgehoben haben, wiederum als ein Beweis für die Diradikalnatur der zugrundeliegenden Aethylene betrachtet werden; denn auch die Halogenide des Triphenylmethyls sind zur Bildung von Perhalogeniden befähigt, und die spontane Abgabe des addierten Broms, von dem eben gesprochen wurde, findet sich in dem spontanen Zerfall des Triphenyljodmethans[27]) wieder.

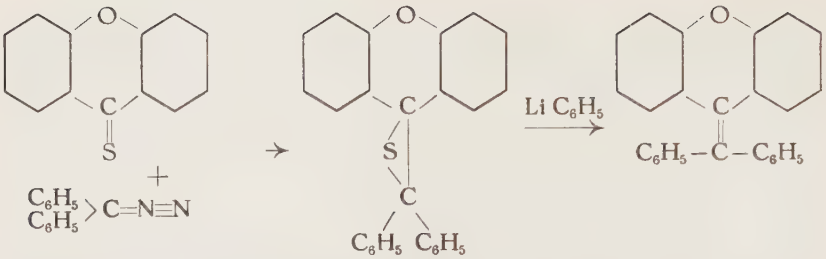
Zum Abschluß dieser Betrachtungen soll noch kurz auf die Darstellung der untersuchten Benzhydrylidenverbindungen eingegangen werden. Für das Benzhydrylidenxanthen hat kürzlich Schönberg[28]) eine recht komplizierte Darstellungsvorschrift angegeben, die in der Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Xanthion und anschließender Behandlung mit Lithiumphenyl besteht.

---

[27]) Sogar ein Fall von intramolekularer Halogenierung ist bei Triarylmethylhalogeniden beobachtet worden; nämlich bei Verbindungen vom Typ des 9.10-Diphenyl-9.10-dichlor-9.10-dihydroanthracens, die nach Beobachtungen von Guyot und Stähling (Bl. [3] **33**, 1117; vgl. Haller u. Guyot Bl. [3] **31**, 800; vgl. Ingold u. Marshall Soc. **1926**, 3080) beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffabspaltung in kernchlorierte Diphenylanthracene übergehen:

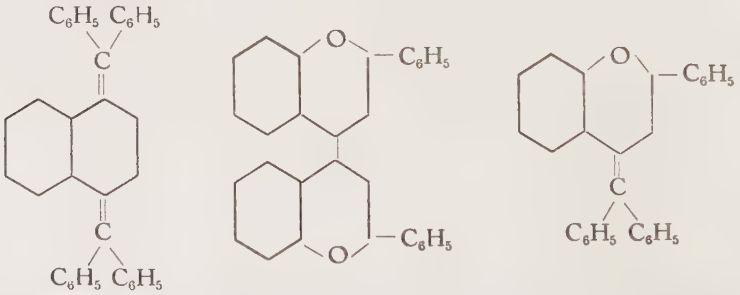


[28]) B. **64**, 2323 (1931).



Ich selbst habe die Verbindungen in einfacher Weise durch Umsetzung von Diphenylmethylnatrium mit den entsprechenden Ketonen und anschließende Wasserabspaltung mit siedendem Acetylchlorid dargestellt. Im Falle der Umsetzung mit N-Methylacridan spaltete das Carbinol so leicht Wasser ab, daß es nicht in ganz reinem Zustand isoliert werden konnte.

Es lag nahe zu prüfen, wie sich zweikernige Systeme verhielten, die den behandelten dreikernigen entsprechen. Die Ergebnisse — wie vorweggenommen sei — entsprechen der Erwartung. Die in Frage kommenden (nur drei) Stoffe zeigten das Phänomen der Thermochromie deutlicher als die korrespondierenden dreikernigen Substanzen. Es sind das das Tetraphenyl-α-naphtochinodimethan[29]), das 2.2′-Diphenyl-dichromylen[30]) und das Benzhydrylidenflaven:



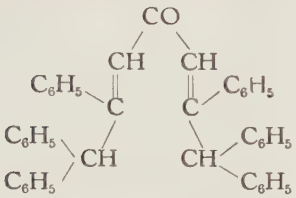
Die tiefere Thermochromie ist hier zweifellos im Sinne der obigen Ausführungen darauf zurückzuführen, daß die Doppelbindungen — wenigstens zur Hälfte — nicht in Benzolringen „verankert" und dadurch etwa inaktiviert sind. Im einzelnen ist zu bemerken: Benzhydryloxyflaven konnte nach der (oben kurz behandelten) von uns geübten Methode zwar glatt dargestellt, aber nicht in ein definiertes Aethylen übergeführt werden; das Carbinol selbst

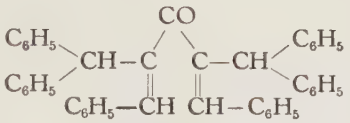
---

[29]) Staudinger, B. **41**, 1361 (1908).

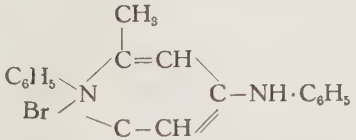
[30]) Schönberg, B. **64**, 2323 (1931).

aber schmilzt schon in sehr charakteristischer Weise tiefrot. Der obige Weg erwies sich als unbrauchbar; beim N.Methyl-γ-pyridon N.Methyl-α-chinolon und N.Methyl-α-isochinolon entstand aus Diphenylmethylnatrium nur Tetraphenyläthan[31]). Sehr überraschend gegen Diphenylmethylnatrium verhielt sich das 2.6-Diphenylthiopyron. Es entstand eine schwefelfreie Substanz, für die nach dem Verhalten des Dibenzalacetons[32]) folgende Formeln in Frage kommen:





Versuche zur Synthese der zweiten, unwahrscheinlicheren Verbindung, die bisher zu keinem greifbaren Ergebnis geführt haben, siehe im experimentellen Teil. Auch N.Phenyllutidon setzt sich mit Diphenylmethylnatrium nicht erwartungsgemäß um. Die Substanz entsteht nach Israel[33]) aus Dimethylpyron und Anilin und schmilzt bei 192—198°. Bei ihrer Darstellung habe ich noch ein Nebenprodukt beobachtet, ein bei 274° schmelzendes, in Aceton unlösliches gelbes Produkt, das unter Zersetzung schmilzt. Nach der Analyse handelt es sich um eine Bromwasserstoffverbindung des N.Phenyllutidonanils, die in Analogie zur Chemie der Pyryliumsalze zu formulieren sein würde als:



Die bisher besprochenen Versuche haben die Vermutung, daß Verbindungen mit Doppelbindungen als Diradikale existieren können, zur Gewißheit verstärkt. Wie schon eingangs erwähnt, ist mit dieser Feststellung aber die Existenz der Doppelbindung als solcher keineswegs bestritten. Es handelt sich um ein tautomeres Gleichgewicht. Es erhebt sich nun die folgende interessante Frage: Te-

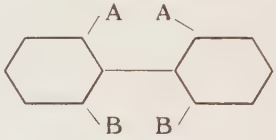
---

[31]) Aehnliche Fälle sind in unserem Laboratorium wiederholt beobachtet worden.

[32]) Bergmann und Wagenberg, B. **63**, 2585 (1930).

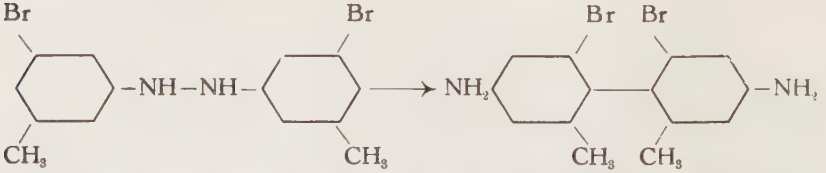
[33]) Dissertation, Berlin 1927.

traorthosubstituierte Biphenyle besitzen bekanntlich biplanaren Bau, wie aus der Spaltbarkeit der Verbindungen



in optische Antipoden hervorgeht.

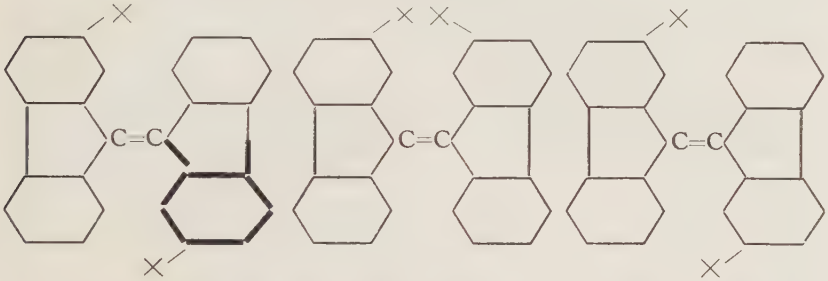
Wenn man nun eine solche Verbindung z. B. ein optisch aktives tetraorthosubstituiertes 4.4'-Dioxybiphenyl in das entsprechende Diphenochinon umwandelt, so läßt sich a priori die Frage nicht beantworten, ob dabei der biplanare Bau des benzoiden Moleküls und mit ihm die optische Aktivität erhalten bleibt oder nicht. Richtet sich das System nach den Gesetzen der Doppelbildung, so muß die optische Aktivität verschwinden. Richtet sie sich nach den Gesetzen des Biphenyls, so muß die optische Aktivität erhalten bleiben. Letzteren Falls hat das Molekül den Ausweg, sich einfach in den Diradikalzustand zu begeben, wie er für Chinone und chinoide Verbindungen besonders begünstigt zu sein scheint. Ich habe einen Versuch zur Prüfung dieser Frage unternommen, leider ohne Erfolg. Ich beabsichtigte das 2.2'-Dimethyl-6.6'-dibrombenzidin in optische Antipoden zu zerlegen und dann entweder als solches oder nach vorhergehendem Ersatz der NH_2-Gruppen durch OH zu dehydrieren. Die Synthese des genannten Benzidins gelang mir ohne Schwierigkeit auf folgendem Wege: o.Acettoluidid wurde mit Brom in 5-Brom-2acetaminotoluol und dieses mit rauch. Salpetersäure in 5-Brom-3-nitro-2-acetaminotoluol übergeführt. Letzteres wurde verseift zum freien Amin und NH_2 in der üblichen Weise durch Wasserstoff ersetzt. Jetzt wurde die entsprechende Hydrazoverbindung, das 3.3'-Dibrom-5.5'-dimethylhydrazobenzol, dargestellt und durch Einwirkung von Stannochlorid und Salzsäure zum Benzidin umgelagert.



Von dieser Verbindung habe ich das Camphersulfonat, Bromcamphersulfonat und das Tartrat eingehend untersucht. Alle drei kristallisierten, aber in keinem Falle gelang eine Fraktionierung und eine Darstellung der optisch aktiven Benzidinbase.

Eine Beantwortung der aufgeworfenen Frage habe ich schließlich auf einem ganz anderen Wege erhalten. Im Dibipheny-

lenäthen liegt eine Verbindung vor, die konstitutionell dem oben formulierten substituierten Diphenochinon durchaus ähnlich ist[34]). Auch hier ist also die Frage, ob die Verbindung biplanar oder, wie es die klassische Theorie der Doppelbindung fordert, eben gebaut ist. Die Entscheidung wird ermöglicht durch die Einführung polarer Substituenten an geeignete Stellen, also z. B. durch Darstellung eines 2.2'-Dihalogendibiphenylenäthens. Eine solche Verbindung hat ein ganz verschiedenes Dipolmoment, je nachdem ob sie biplanar gebaut ist oder eben — wobei letzteren Falls die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie besteht.



Bei ebenem Bau und trans-Konfiguration ist das zu erwartende Dipolmoment Null, bei ebenem Bau und cis-Konfiguration ist es gleich der Vektorsumme der beiden Substituentenmomente ξ, die unter einem Winkel von 60^0 zusammengesetzt werden müssen ($\mu = \xi \cdot \sqrt{3}$) — bei biplanarem Bau liegt das zu erwartende Moment zwischen den erwähnten beiden Extremfällen.

Es wurde das 2.2'-Difluordibiphenylenäthen[35]) untersucht. Sein Moment ergab sich zu 2,51, was bis auf die zweite Stelle genau das Moment der ebenen cis-Form ist. Dabei ist das Fluormoment nach Bergmann, Engel und Sàndor[36]) zu 1,45 angesetzt. Es ergibt sich also die sehr bemerkenswerte Tatsache, daß die Hinderung durch die Orthosubstitution sich schwächer erweist als die Starrheit des Aethylensystems. Die aufgeworfene Frage ist also eindeutig beantwortet; nicht ganz sicher ist allerdings, ob die Verhältnisse etwa im System des Diphenochinons die gleichen sind wie im untersuchten Fall.

---

[34]) Vergleiche z. B. als tetraorthosubstituierte Biphenyle: 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure (Kuhn u. Albrecht A. **464,** 91 [1928]); 1.1'-Dinaphtyl-2.2'-dicarbonsäure (Kuhn u. Albrecht A. **465,** 282 [1928]); o. N. Carbazyl u. o. N. 3-Nitrocarbazyl-benzoesäure (Patterson u. Adams. Am. Soc. **55,** 1069 [1933]).

[35]) Darstellung nach Bergmann und Jenß, Privatmitteilung.

[36]) Z. phys. Ch. **B. 10,** 106 (1930).

Bezüglich der Auswertung der dielektrischen Messungen soll hier kurz auf folgende prinzipielle Frage eingegangen werden. Die für die Berechnung des Dipolments notwendige Orientierungspolarisation wird bekanntlich gewonnen durch Subtraktion der Molekularrefraktion (Elektronenpolarisation) P_E von der auf dielektrischem Wege bestimmbaren Gesamtpolarisation P. Bei einer so tieffarbigen Verbindung wie dem Dibiphenylenäthen ist eine Messung der Elektronenpolarisation nicht ohne weiteres möglich. Um jede Fehlerquelle auszuschließen, habe ich ein Verfahren gewählt, das Bergmann, Engel und Sàndor[37]) in dem gleichliegenden Fall der aromatischen Azokohlenwasserstoffe angewandt haben. Ich habe nämlich die Gesamtpolarisation des unsubstituierten Dibiphenylenäthens gemessen und die plausible Annahme gemacht, daß für das Dibiphenylenäthen als sicherlich dipolfreie Verbindung die Gesamtpolarisation ausschließlich auf die Elektronenpolarisation zurückgeht, also dieser gleich ist. Zieht man nun von der letzteren das Aequivalent von zwei H-Atomen ab und addiert das Aequivalent von zwei Fluoratomen, so erhält man die gewünschte Elektronenpolarisation des untersuchten 2.2'-Difluordibiphenylenäthens. Der nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Wert des Dibiphenylenäthens stimmt mit dem in der üblichen Weise berechneten übrigens befriedigend überein.

2. Intramolekulare Umlagerung bei Allylverbindungen.

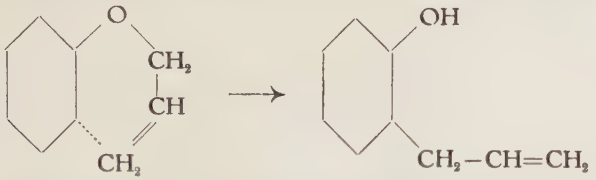
Nach Montagne gilt als Grundregel für die Erforschung intramolekularer Umlagerungsreaktionen der Satz, daß der wandernde Rest vor und nach erfolgter Umlagerung mit dem gleichen Atom an seinem Träger haftet. Es ist daher als ein besonders bemerkenswertes Faktum zu bezeichnen, daß bei der Umlagerung der Phenolallyläther in o- und p-Allylphenole nach Claisen diese Regel offensichtlich nicht gilt. Claisen[38]) hat festgestellt, daß bei dieser Umlagerung die Haftstelle des Allylrestes sich verschiebt. Im Sinne moderner Ueberlegungen hat man die fragliche Tatsache folgendermaßen zu deuten: Es bildet sich eine Nebenvalenzbindung zwischen dem γ-Kohlenstoffatom des Allylrestes und dem orthoständigen Kernkohlenstoffatom aus. Nun hat man bezüglich der Energieverteilung in einem Molekül anzunehmen, daß sie nicht stets die gleiche ist, sondern daß ein dauerndes Hin- und Herfluktuieren der Molekülenergie stattfindet. Es kann also vorkommen, daß die erwähnte Nebenvalenzbindung die Festigkeit einer Hauptvalenz bekommt. Dafür wird die Bindung zwischen dem Sauerstoff-

---

[37]) B. **63**, 2572 (1930).

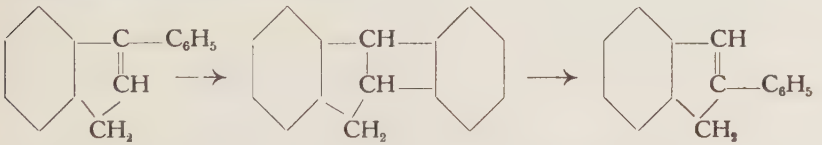
[38]) A. **418**, 78 (1919).

atom und dem Allylrest lockerer und kann zerreißen. Die Verhältnisse können durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die Frage liegt nahe, ob bei allen intramolekularen Umlagerungen, bei denen es sich um ungesättigte Reste (insbesondere Allylreste) handelt, die Sachlage dieselbe ist. Bezüglich zweier Reaktionen ist bekannt, daß dem nicht so ist:

1. Die von J. von Braun und Manz[39]) entdeckte Umlagerung von 3-Phenylinden in 2-Phenylinden könnte folgendermaßen formuliert werden:



Das trifft jedoch nicht zu; denn es konnte gezeigt werden, daß die Haftstelle vor und nach der Umlagerung dieselbe ist. Aus 3-p. Tolylinden entsteht 2-p. Tolylinden, und nicht, wie das hypothetische Schema erwarten ließe, 2-m. Tolylinden.

2. Von R. Anschütz[40]) ist die interessante Beobachtung gemacht worden, daß Zimmtsäurephenylester glatt in Kohlendioxyd und Stilben zerfällt. Auch hier haftet das Esterphenyl vor und nach der Reaktion in der gleichen Weise am Molekül. Skraup und Beng[41]) haben dies dadurch bewiesen, daß sie aus Zimmtsäure-p. chlorphenylester p. Chlorstilben erhielten.

Ich habe zwei hierher gehörende Fälle untersucht.

1. Die Umwandlung von Allylrhodanid in Allylsenföl. Für die auffallende Leichtigkeit der Umwandlung haben Schlenk und Bergmann in ihrem Lehrbuch[42]) als möglichen Grund angegeben, daß zwischen dem α-ständigen Kohlenstoffatom

---

[39]) B. **62**, 1059 (1929).

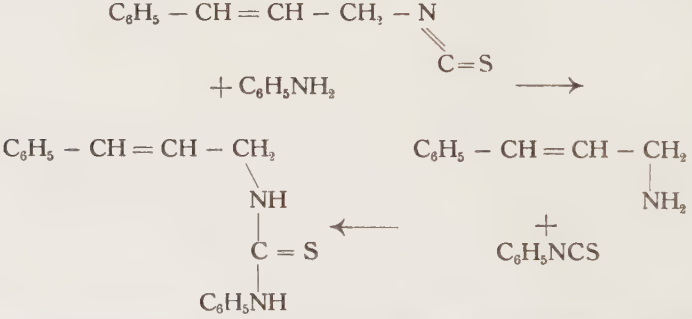
[40]) B. **18**, 1945 (1885).

[41]) B. **60**, 942 (1927).

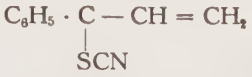
[42]) „Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie" von W. Schlenk u. E. Bergmann, 1. Band (Lpz. u. Wien 1932).

der Allylgruppe und dem Stickstoff des Rhodanrestes sich eine Nebenvalenzbeziehung ausbildet, die gemäß folgendem Schema zur Umlagerung führt:

Diese Auffassung ist, wie meine Versuche gezeigt haben, falsch. Cinnamylrhodanid, das aus Cinnamylbromid und Rhodankali glatt darzustellen ist, wird durch Erhitzen bis zum Sieden in ein Senföl umgewandelt. Gemäß obigem Schema müßte dieses Senföl die Struktur $C_6H_5-CH(CH=CH_2)-NCS$ haben. In Wirklichkeit ist es aber Cinnamylsenföl; denn es geht mit Anilin in denselben Thioharnstoff über, der aus Cinnamylamin und Phenylsenföl entsteht:



Ich habe übrigens festgestellt, daß das Ausgangsmaterial wirklich Cinnamylrhodanid war und nicht etwa infolge einer Allylverschiebung bei der Darstellung aus Cinnamylbromid die Struktur hatte.



Die Verbindung läßt sich glatt zu Benzoesäure aufoxydieren.

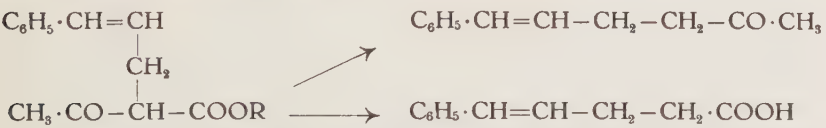
2. Cinnamylierung von Acetessigester.

Von Claisen[43]) ist beobachtet worden, daß bei der Einwirkung von Allylalkohol auf β-Methoxycrotonester

[43]) Beilstein, Handbuch der org. Chemie, Erg. Band 3, 135.

bei Gegenwart von Ammonchlorid C-Allylacetessigester entsteht. Der Mechanismus dieser Reaktion, die unter Alkoholabspaltung verläuft, ist wohl der, daß zuerst durch eine Verdrängungsreaktion sich Allyloxycrotonester bildet, und daß dieser sich dann in analoger Weise umlagert wie Phenolallyläther.

Die Prüfung der aufgeworfenen Frage in der Reihe des Acetessigesters konnte also in der Weise erfolgen, daß Zimmtalkohol auf Aethoxycrotonester einwirken gelassen wurde. Um die in Frage kommenden Verbindungen kennenzulernen, untersuchte ich zuerst die Einwirkung von Cinnamylchlorid auf alkoholfreien Natriumacetessigester in trockenem Benzol, also unter Bedingungen, unter denen C-Alkylierung einzutreten pflegt. Ich erhielt dabei zwei Verbindungen. Die eine hochsiedende hatte die Zusammensetzung $C_{24}H_{26}O_3$ eines Dicinnamylacetessigesters. Er war in derselben Weise und aus denselben Gründen entstanden, wie etwa Dibenzylacetessigester bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester[44]). Das Hauptprodukt der Reaktion war jedoch eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_3$, die durch Abbau als wahrer C-Cinnamylacetessigester erwiesen wurde. Beim Kochen mit Kalilauge entstand nämlich nebeneinander γ-Benzalbuttersäure[45]) und ein Keton, das durch ein Semicarbazon identifiziert werden konnte und bei der Hydrierung (δ-Phenylbutyl)-(methyl)keton[46]) gab, wie durch Vergleich der gut kristallisierten Semicarbazone sichergestellt wurde. Es hat also normaler Keton- und Säureabbau des C-Cinnamylacetessigesters nach folgendem Schema stattgefunden:



Bei der Bromtitration verbrauchte der C-Cinnamylacetessigester 3,4 Atome Brom, entsprechend der Addition an der einen Doppelbindung und einer partiellen Substitution eines Wasserstoffatoms[47]).

Sehr überraschend war nun das Verhalten von Aethoxycrotonester gegen Zimmtalkohol. Es entstand hierbei als Hauptprodukt ein Oel von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$ und eine zweite Substanz der Zusammensetzung $C_{24}H_{26}O_3$, die dem Siedepunkt nach gleichfalls Dicinnamylacetessigester hätte sein

---

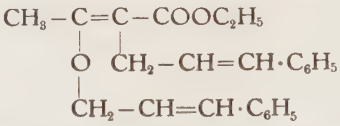
[44]) Schlenk-Bergmann, Lehrbuch der Org. Chemie, 433.

[45]) Darst. nach Erlenmeyer jun. u. Kreutz, B. **38**, 3505 (1905).

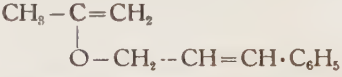
[46]) Darst. nach Borsche, B. **44**, 2594 (1911).

[47]) Vgl. Arndt und Martius, A. **499**, 228 (1932).

können, dem Ergebnis der Bromtitration nach es aber nicht war. Die fragliche Substanz verbrauchte nämlich 5,6 Atome Brom, was angesichts der Tatsache, daß Aethoxycrotonester, wie ich fand, zwei Atome Brom verbrauchte, am besten mit nachstehender die erforderlichen Doppelbindungen besitzenden Formel in Einklang steht:



Die Konstitution des Hauptproduktes ergab sich aus der Tatsache, daß beim Behandeln mit Kalilauge eine nicht saure Verbindung $C_{11}H_{12}O_2$ erhalten wurde, die ungesättigt war, aber weder mit Semicarbazid noch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Derivat gab, also keine Ketogruppe enthielt. Die Verbindung ist zweifellos Cinnamylisopropenyläther



— sie verbrauchte in zwei Versuchen 3,4 und 3,3 (also annähernd 4) Atome Brom — und es ergibt sich, daß das fragliche Umsetzungsprodukt von Aethoxycrotonester mit Zimmtalkohol O-Cinnamyloxycrotonester ist, dessen Umwandlung in die oben formulierte Verbindung nach dem folgenden übersichtlichen Schema verläuft:

Diese Feststellung ist übrigens eine Stütze für die oben erwähnte, von Claisen gemachte Annahme, daß bei der Umsetzung von Aethoxycrotonester mit Allylalkohol eine O-Allylverbindung entsteht. Der zweifach ungesättigte Aether ist aber nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Kalilauge auf den Cinnamoxycrotonester; als saures Reaktionsprodukt konnte vielmehr eine ungesättigte Säure erhalten werden, deren Hydrierung mir β-Phenylvaleriansäure lieferte. Die ungesättigte Säure muß also β-Phenyl-β-vinylpropionsäure gewesen sein, und es ergibt sich somit, daß die Umstellung des O-Cinnamylacetessigesters, die hier unter Einwirkung von Kalilauge verläuft, in der Tat von einer Allylverschiebung wie in der Reihe der Phenolallyläther begleitet ist. Es muß als sehr überraschend bezeichnet werden, daß die fragliche Umlagerung sich keinesfalls stets in der gleichen Weise vollzieht, dafür spricht vor allem die folgende Beobachtung. Erhitzt man das aus Aethoxycrotonester und Zimmtalkohol erhaltene Produkt einige Stunden auf 260° und

unterwirft dann den gebildeten Stoff der Spaltung mit Alkali, so erhält man das 1-Phenyl-5-ketohexen-(1), demnach die Verbindung, die das Vorliegen von C-Cinnamylacetessigester anzeigt.

Meine Feststellungen zeigen also, daß Claisen in seinen Phenolallyläthern einen besonders glücklichen Fall in Händen gehabt hat. Im allgemeinen verlaufen Wanderungen von Allylgruppen keineswegs so einheitlich und auch keineswegs immer nach demselben Schema, wie das Claisensche Schulbeispiel. Es würde von Interesse sein, den Rahmen der diesbezüglichen Untersuchungen noch weiter zu spannen und etwa die Wanderung des Allyl- bzw. Cinnamylrestes bei der Pinakolinumlagerung oder bei der Wanderung von O zum N im System des Succinimids nach der hier geübten Weise zu studieren.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Xanthon.

9-Benzhydril-9-oxy-xanthen: Diphenylmethylnatrium, nach Schlenk und Bergmann[48]) aus 1,5 g Benzhydrolmethyläther hergestellt, wurde mit 1 g Xanthon in absolutem Aether unter Stickstoff versetzt und in einer Schlenkröhre 24 Stunden geschüttelt. Das überschüssige Diphenylmethylnatrium wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt, die Aetherlösung in Eiswasser gegossen, abgehoben und mit verdünnter Natriumcarbonatlösung zur Entfernung der gebildeten Diphenylessigsäure geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieben 1,6 g eines schwach gelben Körpers, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol bei 226° schmolz.

0.1231 g Sbst.: 0.3856 g CO_2 0.0610 g H_2O

$C_{26}H_{20}O_2$ Ber. C 85.7 H 5.5
Gef. C 85.5 H 5.5

9-Benzhydrylidenxanthen: Das Carbinol wurde mehrere Stunden mit der 10fachen Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbad unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde das überschüssige Acetylchlorid abgedampft und der teilweise kristallisierte Rückstand mit Methanol angerieben und dann abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol Schmp. 197°. Schönberg[49]) gibt den Schmp. 195° bis 196° an.

Bromierung: Eine Lösung des Aethylens in Chloroform gab auf Zusatz von 4 At. Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, einen ziegelroten Niederschlag, der abgesaugt und im Exsiccator zur Konstanz getrocknet wurde. Schmp. 143° unt. Zers. Die Zersetzlichkeit der Substanz erklärt die ungenauen Analysenwerte. 0,1067 g Sbst.:

0.1114 g AgBr $C_{26}H_{18}OBr_4$ Ber. Br 48 0
Gef. Br 45.4

0.3 g Aethylen wurden mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 165° erhitzt. Hierbei bildete sich eine Substanz mit derart unerfreulichen Eigenschaften, daß von der weiteren Bearbeitung Abstand genommen wurde.

---

[48]) A. **464**, 18 (1928).

[49]) B. **64**, 2323 (1931).

Versuche mit Thioxanthon.[50])

9-Benzhydryl-9-oxythioxanthen: Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydrolmethyläther) wurde wie oben mit 4.5 g Thioxanthon umgesetzt; hierbei entstanden 6.6 g 9-Benzhydryl-9-oxythioxanthen, die sich beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure teils direkt abschieden, teils durch Eindampfen der getrockneten, ätherischen Schicht gewonnen wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Propylalkohol lange, weiße Nadeln, Schmp. 208°.

0.1203 g Sbst.: 0,3633 g CO_2 0.0543 g H_2O

$C_{26}H_{20}OS$ Ber. C 82.1 H 5.3
Gef. C 82 4 H 5.1

9-Benzhydrylidenthioxanthen: 2.3 g Carbinol wurden mit 25 g Acetylchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gekocht. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids und Anreiben mit Methanol hinterblieben 2.3 g farblose Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol farblose Blättchen bilden, die bei 243° schmelzen (unter Gelbfärbung) und sich auch in heißem Naphthalin oder Phthalsäureester mit gelber — beim Erkalten wieder verblassender — Farbe lösen.

0.1209 g Sbst.: 0.3821 CO_2 0.0537 g H_2O

$C_{26}H_{18}S$ Ber. C 86,2 H 5.0
Gef. C 86.2 H 5.0

Bromierung: Einwirkung von 2 Atomen Brom in chloroformischer Lösung gab neben einer geringen Menge roter, bei 170° unter Aufbrausen schmelzender Nadeln einen reichlichen Niederschlag von dunkelblauen, prismatischen Kristallen, die bei schnellem Arbeiten aus Tetrachloräthylen umkristallisiert werden konnten und dann bei 210° schmolzen, bei längerem Erwärmen jedoch unter Entweichen von Bromdämpfen wieder in Benzhydrylidenthioxanthen übergingen.

12.163 mg Sbst.: 8.770 mg AgBr

$C_{26}H_{18}SBr_2$ Ber. Br 30.6 Gef. 30.7

0.5 g Benzhydrylidenthioxanthen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 165° mehrere Stunden erhitzt, lieferten ähnlich unerfreuliche Produkte wie Benzhydrylidenxanthen.

Anm. Mit Fluorenlithium in Benzol setzte sich Thioxanthen nicht um.

---

[50]) Darstellung nach Davis u. Smiles, Soc. **97**, 1296 (1910) aus Thiosalicylsäure, Benzol u. konz. Schwefelsäure. Das erhaltene Thioxanthon zeigte den Schmp. 211°.

Versuche mit N. Methylacridon.[51])

9-Benzhydryl-9-oxy-N. methylacridan konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden, da es sehr leicht Wasser abspaltet. Nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol liegen die Schmpp. bald höher, bald niedriger. Als ungefährer Schmp. mag 218° gelten. Die Schmelze hat rote Farbe.

$C_{27}H_{23}ON$ Ber. C 86.0 H 6,0
Gef. C 87.6 H 6.0

9-Benzhydryliden-N. methylacridan: 0.5 g Carbinol mit 5 g Acetylchlorid in der oben angegebenen Weise behandelt, gab ein gelbes Produkt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol 0.25 g 9-Benzhydryliden-N. methylacridan vom Schmp. 249° und einer tiefroten Schmelze lieferte.

0.1068 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 0.0603 g H_2O

$C_{27}H_{21}N$ Ber. C 90.2 H 5.9
Gef. C 90.3 H 6.3

Bromierung: Mit 6 Atomen Brom entstand ein in Chloroform unlösliches, gelbrotes Produkt, das sich bei 147° zersetzte.

0.1354 g Sbst.: 0.1868 g AgBr

$C_{27}H_{21}NBr_6$ Ber. Br 58.3
Gef. Br 58.7

Soweit es sich überhaupt aus Eisessig umkristallisieren ließ, veränderte es sich bei dieser Operation. Die Analyse des erhaltenen grünstichig braunen Kristallpulvers vom Schmp. oberhalb 250°, stimmte auf die Formel $C_{27}H_{20}NBr_5$.

3.397 mg Sbst.: 1,778 mg Br

$C_{27}H_{20}NBr_5$ Ber. Br 54.0
Gef. Br 52.3

Versuche mit 9.9-Diphenylanthron.[52])

10-Benzhydryl-10-oxy-9.9diphenyl-9.10-dihydroanthracen: Aus 3 g Diphenylanthron und Diphenylmethylnatrium (aus 3 g Benzhydrolmethyläther) entstanden 1.6 g Carbinol, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Propylalkohol bei 229—230° schmolz.

0.1115, 0.0875 g Sbst.: 0.3714, 0.2918 g CO_2 0, 0580,0.0454 g H_2O

$C_{39}H_{30}O$ Ber. C 91.0 H 5.8
Gef. C 90,9, 91,0 H 5.8, 5.8

---

[51]) Bergmann u. Blum-Bergmann, B. **63**, 761 (1930).

[52]) Darst. nach Bergmann u. Hervey, B. **62**, 914 (1929).

Aus dem Carbinol entstand mit Acetylchlorid das entsprechende Aethylen, das nach dem Umkristallisieren aus Xylol die in der Literatur angegebenen Eigenschaften und keine Thermochromie zeigte.

Bromierung: Einwirkung von 4 Atomen Brom in chloroformischer Lösung lieferte das Ausgangsmaterial zurück.

Versuche mit 2-Methoxythioxanthon.

Die Darstellung des 2-Methoxythioxanthons aus Thiosalicylsäure, Anisol und konz. Schwefelsäure nach Davis und Smiles [50]) ergibt nach meinen Erfahrungen nur mäßige Ausbeuten [53]).

Umsetzung mit Diphenylmethylnatrium. Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydrolmethyläther) lieferte mit 3.5 g Methoxythioxanthon umgesetzt 3 g

2-Methoxy-9-benzhydryl-9-oxythioxanthen, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Amylalkohol Nadeln vom Schmp. 207—209° bildete.

0.1088 g Sbst.: 0.3144 g CO_2 0,0535 g H_2O

$C_{27}H_{22}O_2S$ Ber. C 79.0 H 5.4
Gef. C 78.8 H 5.5

Das Carbinol, in der bekannten Weise mit Acetylchlorid behandelt, lieferte glatt 2-Methoxy-9-benzhydryliden-thioxanthen, das, aus Propyl- oder Amylalkohol umkristallisiert, bei 204—205° zu einer gelben Flüssigkeit schmolz. Die Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln nahmen beim Erhitzen reversibel gelbe Farbe an.

0,1098 g Sbst.: 0.3321 g CO_2 0.0528 g H_2O

$C_{27}H_{20}OS$ Ber. C 82.6 H 5.1
Gef. C 82.5 H 5.4

Versuch mit Benzhydrylidenanthron:

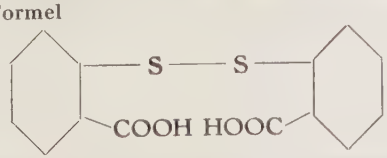
Molekulargewichtsbestimmung:

0.1206 g Sbst. in 22.100 g Benzol: $\triangle = 0.073°$
0.2446 g Sbst. in 25.850 g Dioxan: $\triangle = 0.141°$

$C_{27}H_{18}O$ Ber. Mol.-Gew. 358
Gef. Mol.-Gew. 381,332

---

[53]) Als Nebenprodukt entstand ein durch seine Schwerlöslichkeit leicht abtrennbarer, schwefelhaltiger Körper, der saure Eigenschaften besaß und nach dem Umkristallisieren aus Benzoesäureäthylester bei 289° schmolz und vielleicht die Formel



besaß.

0.1013 g Sbst.: 0.2068 g CO_2 0.033 g H_2O — 0.1298 Sbst. 0.1843 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{10}O_4S_2$ Ber. C 55.0 H 3.3 S 21.0
Gef. C 55.7 H 3.7 S 19.5

1 g Benzhydrylidenanthron gab mit 6 Mol. Brom in Chloroform nach eintägigem Stehen und Abdampfen ein grünliches Produkt, das sich nach dem Anreiben mit Aether als Antrachinon erwies.

Bromierung in Schwefelkohlenstoff unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß lieferte zunächst eine braune, dann dunkelgrüne Lösung, die Bromwasserstoff abspaltete. Definierte Produkte konnten nicht isoliert werden. Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 165° im geschlossenen Rohr lieferte keine definierten Produkte.

1 g Benzhydrylidenanthron mit 0.2 g Schwefelblumen 5 Stdn. in Cumol (160—170°) im CO_2-Strom gekocht gab unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Erhitzen mit Schwefel auf 260° im CO_2-Strom gab keine definierten Produkte.

Versuche mit Dithioxanthylen.

0.5 g Dithioxanthylen [54]) mit 1 g Schwefel auf 260° erhitzt ergaben eine feste Masse, die nach dem Zerreiben mehrmals mit Xylol ausgekocht wurde. Die dunkelgrüne Lösung schied beim Erkalten wenig Thioxanthon aus. Nach zwei Tagen hatte sich die Lösung aufgehellt und erschien nunmehr gelb gefärbt. Eindampfen lieferte Thioxanthon, von dem im ganzen 0.2 g isoliert wurden.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurden 2.5 g Thioxanthion [55]) mit 2 Mol Diazomethan [56]) in Aether umgesetzt, wobei heftige Stickstoffentwicklung eintrat. Nach eintägigem Stehen wurde der Aether abgedampft und der Rückstand (1.5 g) mehrere Male aus Tetrachloräthylen umkristallisiert, Schmp. 184°. Es lag das 4.5-Dithioxanthylen-R-trimethylen-1.3-disulfid vor.

Versuche mit Flavon.

2 g Flavon wurden mit Diphenylmethylnatrium (aus 3 g Benzhydrolmethyläther) umgesetzt, wobei sich nach 24 Stdn. Schütteln der Aether schmutzig gelb gefärbt hatte. Bei der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 3 g eines bei 140° schmelzenden Produktes, dessen Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren erst aus Amyl- dann aus Propylalkohol auf 180° stieg. Die Schmelze war von tiefroter Farbe. Es lag das 4-Benzhydryl-4-oxyflaven der Analyse nach vor.

---

[54]) B. **61,** 869 (1928).

[55]) B. **61,** 1377 (1928).

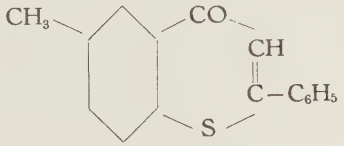
[56]) Methode E. Bergmann, Magat u. Wagenberg, B. **63,** 2576 (1930), vgl. A. Schönberg u. Nickel, B. **64,** 2323 (1931).

0.1371 g Sbst.: 0.4314 g CO_2 0.0686 g H_2O

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86.1 H 5 7
Gef. C 85.9 H 5.6

2 g Carbinol, mit 20 g Acetylchlorid behandelt, gaben im Gang der üblichen Aufarbeitung 1.5 g eines gelben Produktes, das nach Lösen in Aceton und Ausfällen mit Methanol bei 181° schmolz (dunkelrot) und mit dem Ausgangsmaterial (Carbinol) gemischt den Schmp. 171° zeigte. Umkristallisieren aus Propylalkohol lieferte sehr wenig Kristalle, deren Schmp. sehr schwankte.

β-(p. Tolylthio)-zimmtsäure. Es sollte im Gang der beschriebenen Versuche auch das 7-Methylthioflavon



dargestellt werden. Doch machte die Darstellung des unter der Ueberschrift genannten Ausgangsmaterials solche Schwierigkeiten, daß auf den ganzen Reaktionsweg verzichtet wurde.

28 g Tolylsulfhydrat in 500 ccm Toluol gelöst wurden mit 5.3 g Natrium (1 Mol) versetzt und bis zum Verschwinden des Metalls am Rückflußkühler gekocht. Zu der noch warmen Lösung wurden in kleinen Portionen 40 g Phenylpropiolsäureester (1 Mol) gegeben. Die Lösung färbte sich stark dunkel. Nach einigem Stehen wurde mit wenig Alkohol versetzt und dann die Toluollösung der Reihe nach mit verd. Kaliumcarbonatlösung, verd. Schwefelsäure und Wasser durchgeschüttelt. Das Toluol wurde im Vakuum abgedampft und der zurückbleibende Aethylester mit alkoholischer Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbad unter dauerndem Umschütteln erwärmt. Dann wurde der Alkohol soweit wie möglich abgedampft und der Rückstand, eine braune Schmiere, mit Wasser ausgekocht und filtriert. Das Filtrat, mit verd. Schwefelsäure versetzt, schied ein dunkles Oel ab, das mit Wasserdampf destilliert wurde, wobei noch etwa beigemengtes Tolylsulfhydrat überging. Zurück blieb ein dunkelrotes Oel, das beim Erkalten zu einer plastischen Masse erstarrte, und sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Diese Masse (30 g) wurde vom Wasser befreit und in 200 ccm Benzol in der Siedehitze gelöst, filtriert und erkalten gelassen, wobei sich gelbe Kristalldrusen abschieden, die aus Eisessig, dann Xylol und endlich Methanol umkristallisiert schwach gelbe Nadeln bildeten, Schmp. 201° unter Zersetzung.

0.1368 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 0.0644 g H_2O

$C_{16}H_{14}O_2S$ Ber. C 71.1 H 5.2
Gef. C 70.8 H 5.3

Versuche mit N. Methyl-α-chinolon.

3 g N-Methyl-α-chinolon[57]) mit Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydrolmethyläther) 24 Stdn. geschüttelt und wie oben aufgearbeitet gab 5 g eines Produktes vom Schmp. 125—135°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus viel Methanol und dann aus Benzol, stieg der Schmp. auf 209°. Das entstandene Produkt bestand aus rein weißen Nadeln und gab mit Tetraphenyläthan keine Schmelzpunktsdepression. Ein anderes Produkt konnte nicht isoliert werden.

Versuche mit N-Methyl-α-isochinolon.

N-Methyl-α-isochinolon. 50 g Isochinolin in 300 ccm Aether gelöst, werden langsam unter Kühlung mit 50 g Dimethylsulfat versetzt. Der entstandene Niederschlag von Isochinolinmethosulfat wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Dann wird in Wasser gelöst und eine Lösung von 300g Ferricyankalium in 1 lt Wasser zugesetzt, auf 2.5 lt aufgefüllt und das Ganze mit 1 lt Aether überschichtet und langsam unter kräftigem Schütteln portionsweise mit 10 % wässriger Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Aether getrocknet, abgedampft und das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert. Ausbeute 16 g, Schmp. 40°.

4 g N-Methylisochinolon mit Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydrolmethyläther) umgesetzt, gab eine tiefrote Lösung, die in der üblichen Weide aufgearbeitet als einzig isolierbares Produkt 0.8 g einer aus Propylalkohol in langen, schön ausgebildeten Prismen kristallisierenden Substanz vom Schmp. 214° ergab. Mischschmp. mit Tetraphenyläthan 211°.

Bei einem zweiten Versuch wurde neben Tetraphenyläthan noch sehr wenig einer Substanz erhalten, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Propylalkohol den Schmp. 231° hatte. Die Natur dieser Substanz konnte nicht aufgeklärt werden.

Versuche mit 2.6-Diphenylthiopyron.

3.5 g Diphenylthiopyron[58]) wurden mit Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydrolmethyläther) umgesetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet, wobei starker Schwefelwasserstoff-Geruch auftrat. Das Reaktionsprodukt, das z. T. spontan auskristallisierte, schmolz nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 182° (3.8 g Aus-

---

[57]) Darst. nach W. H. Perkin jun., Robinson, Soc. **103, 1977** (1916).

[58]) B. **50, 1637** (1917).

beute). Das Produkt enthält keinen Schwefel und gab bei der Analyse folgende Werte:

0,1406 g Sbst.: 0.4700 g CO_2 0.0757 g H_2O

$C_{48}H_{34}O$ Ber. C 91.2 H 6.0
Gef. C 91.2 H 6.0

Wie auf Seite 13 erläutert, liegt 1.5-Dibenzhydryl-1.5-diphenyl-pentadienon-(3) vor.

5 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentanon-(3)[59]) wurden in 100 ccm Alkohol mit 30 ccm 10%iger Natronlauge und 2 Mol Benzaldehyd gekocht und erkalten gelassen. Verdünnen mit Wasser gab 5 g weiße Nadeln, Schmp. 125—130°, die mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression gaben.

5 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentanon-(3) wurden in Dioxan gelöst, mit 100 ccm Alkohol, 2 Mol Benzaldehyd sowie 10 ccm 10%iger Natronlauge versetzt. Nach 3 Monaten schied sich auf Zusatz von Alkohol und wenig Wasser unverändertes Ausgangsmaterial ab.

Versuche mit N-Phenyl-γ-Lutidon.

2 g N-Phenyllutidon mit Diphenylmethylnatrium (aus 3 g Benzhydrolmethyläther) umgesetzt und wie oben aufgearbeitet ergab ein Oel, das im Vakuum bei 15 mm zum Teil bei 129—130° überging und sich durch den Geruch als Diphenylmethan erkennen ließ. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Methanol und erwies sich als Tetraphenyläthan.

Bei der Darstellung des N-Phenyllutidons entstand ein in Aether unlösliches Nebenprodukt, das sich aus den acetonischen Mutterlaugen auf Zusatz von Aether abschied. Einmal mit Aether abgeschieden, ist es auch in Aceton unlöslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol hat es den Schmp. 274°. Die Schmelze ist tief rotbraun, und der Körper (Bromhydrat des N-Phenyllutidonanils) zersetzt sich unter Gasentwicklung.

0.1206 g Sbst.: 0.2877 g CO_2 0.0616 g H_2O 0.1304 g Sbst. 0.0682 g AgBr
0.1166 g Sbst. 8.6 ccm N_2 bei 759 mm und 20° C.

$C_{19}H_{19}N_2Br$ Ber. C 64.2 H 5.4 N 7.9 Br 22.5
Gef. C 65.1 H 5.7 N 8.4 Br 22.2

5-Brom-2-acetaminotoluol.

o-Acettoluidid wird in 50 % Essigsäure gelöst und unter kräftigem Rühren mit der berechneten Menge Brom versetzt, wobei sich das Bromprodukt teilweise als dicker Kristallbrei abschied. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis das Brom fast vollkommen ver-

[59]) Kohler, Am. 38, 547.

schwunden ist. Der Kristallbrei wird abgesaugt, er besteht aus nahezu reinem 5-Brom-2-acetaminotoluol. Aus dem Filtrat erhält man durch Fällen mit Wasser weitere Mengen Bromprodukt, die nicht ganz rein sind.

5-Brom-3-nitro-2-acetaminotoluol. Das rohe 5-Brom-2-acetaminotoluol wird auf dem Wasserbad scharf getrocknet und fein gepulvert in eisgekühlte, rauchende Salpetersäure unter starkem Rühren eingetragen, solange sich noch alles klar löst. Sodann wird die Masse auf Eis gegossen, wobei das Nitroprodukt als schwach gelbe, bröcklige Masse ausfällt. Sie wird mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann sofort weiter verarbeitet.

5-Brom-3-nitro-2-aminotoluol.

Das rohe Acetylderivat wird mit einem großen Ueberschuß 30%iger Natronlauge mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die freie Base in dunkelbraunroten Kristallen ab, die aus verd. Alkohol umkristallisiert werden. (Es wurde auch versucht, die Verseifung mit einer Wasserdampfdestillation zu verbinden, doch ist die Base mit Wasserdämpfen zu wenig flüchtig. Bei dem Versuch einer Vakuumdestillation zersetzte sich das Rohprodukt unter Explosion.)

5-Brom-3-nitrotoluol.

40 g reines 5-Brom-3-nitro-2-aminotoluol wurden in 300 ccm abs. Alkohol suspendiert, unter Kühlung mit 120 g konz. Schwefelsäure und dann — ebenfalls unter Kühlung — mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit in wenig Wasser vorsichtig diazotiert. Die Diazoniumlösung wird 1 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, und dann der Alkohol soweit wie möglich abdestilliert. Der Rückstand wird sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ca. 36 g Bromnitrotoluol, Schmp. 80—81° übergehen.

3.3'-Dimethyl-5.5'-dibromhydrazobenzol.

30 g Bromnitrotoluol, 180 ccm 30%ige Natronlauge, 20 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührwerk auf 45° erwärmt. Nun trägt man unter starkem Rühren 50 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein, so daß die Flüssigkeit allmählich zum Sieden kommt. Nachdem die Zugabe beendet ist, erwärmt man unter stetem Rühren noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, läßt dann erkalten, verdünnt mit 1 lt Wasser und saugt den Zinkschlamm zusammen mit dem Hydrazokörper möglichst schnell und scharf ab. (Bei längerem Absaugen erwärmt sich die Masse derart, daß das Hydrazoprodukt schmilzt.) Der gesamte Zinkschlamm wird sofort mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die vereinigten Benzollösungen werden möglichst weitgehend einge-

dampft und erkalten gelassen, wobei sich der Hydrazokörper in schwach orangeroten Nadeln abschneidet. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von Methanol weitere Mengen Hydrazokörper aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol, dem etwas Stannochlorid zugesetzt wird, bildet er schwach gelbe Drusen, Schmp. 134°.

$C_{14}H_{14}N_2Br_2$ Ber. N 7.6 Gef. N 7.5

6.6'-Dibrom-2.2'dimethyl-4.4'-diamino-biphenyl.

10 g Hydrazokörper in 100 ccm abs. Alkohol gelöst, werden unter Kühlung mit 15 g Stannochlorid, gelöst in 30 ccm 25%iger Salzsäure, versetzt und stehen gelassen. Nach 24 Stdn. wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahiert, der nach dem Abdampfen ein schwach gelbliches Oel hinterläßt. Bei der Vakuumdestillation geht unter 18 mm bei 133—142° 1 g eines gelblichen Oeles über, das sich durch Isonitrilreaktion als primäres Amin erweist. Das Acetylderivat schmilzt bei 170°, es liegt zweifellos das von Wroblewski beschriebene 5-Brom-3-amino-toluol vor (Acetylverb. Schmp. 167—168°). Im Kolben zurück bleibt eine orangerote, glasige Masse, die unter 18 mm bis 240° nicht destilliert. Mit wenig Alkohol überschichtet und stehen gelassen tritt Kristallisation ein, unter Umständen allerdings erst nach einigen Tagen. Die Kristalle werden in siedendem Benzol gelöst und dann mit Petroläther versetzt. Das Biphenylderivat scheidet sich beim Erkalten in rein weißen Kristallen ab, Schmp. 152°.

5.084 mg Sbst.: 8.500 mg CO_2 1.770 mg H_2O

$C_{14}H_{14}N_2Br$ Ber. C 45.4 H 3.8 Gef. C 45 2 H 3,9

Es wurden das Bromcampfersulfonat, Campfersulfonat und Tartrat des Biphenyls dargestellt. Eine Spaltung in optische Antipoden gelang nicht.

Messung der Dipolmomente.

Die Messung der Dipolmomente vom Dibiphenylenäthen und seines 2.2'-Difluorderivates erfolgte in der üblichen Weise — mit den im theoretischen Teil besprochenen Einschränkungen. Die Bedeutung der Buchstaben ist die folgende: c Molenbruch, M mittleres Molekulargewicht, ϱ Dichte, ε Dielektrizitätskonstante der Lösung, $P_{1/2}$ Gesamtpolarisation der Lösung, P Gesamtpolarisation der gelösten Substanz, P_E deren Elektronenpolarisation. Die Differenz von P und P_E $= P_{Ato}$ wird auf unendliche Verdünnung extrapoliert (P^{∞}_{Ato}). Das Dipolmoment ergibt sich aus der Gleichung

$$\mu = 1{,}273 \sqrt{P^{\infty}_{Ato} \cdot T_{abs.}}$$

Dibiphenylenäthen. $t = 16.03^0$.

c	M	ρ	ε	$P_{1/2}$	P	P_E
0	78	0.8833	2.2920	26.5806	—	—
0.01447	81.617	0.9061	2.3384	27.7881	110.03	
0.01854	82.634	0.9125	2.3518	28.1307	110 20	M 109.96
0.02252	83.629	0.9188	2.3641	28.4507	109.64	

$\mu = 0$

2.2'-Difluor-dibiphenylenäthen. $t = 14.70^0$.

							P
0	78	0.8849	2.2946	26.5706	—	—	—
0.00725	80.072	0.8905	2.3649	28.1181	240.16		130.20
0.00959	80.741	0 8962	2,3824	28.4187	219.37	109.96	109.41
0.01201	81.435	0.8991	2.4064	28.9087	221.24		111.28

$P^{\infty} = 135$ $\mu = 2.51$

Darstellung von Cinnamylrhodanid.

12 g Kaliumrhodanid in 40 ccm 75%igem Alkohol werden unter Eiskühlung mit 20 g Cinnamylbromid (in 40 ccm Alkohol) versetzt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Kristallbrei, der nach Zusatz von 20 ccm Alkohol und halbstündigem Stehen mit 200 ccm Wasser verdünnt wird. Die ausgeschiedenen, weißen Nadeln (15 g) schmelzen bei 68°, ebenso nach dem Umkristallisieren aus Petroläther.

0.1240 g Sbst.: 8.85 ccm N (23° und 755 mm)

$C_{10}H_9NS$ Ber. N 8.0
Gef. N 8.2

Darstellung von Cinnamylsenföl.

4.5 g reines Cinnamylrhodanid werden im Vakuum unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Siedepunkt bleibt innerhalb einer Stunde konstant 162° bei 12 mm. Darauf wird im Vakuum abdestilliert. Bei 162° und 12 mm gehen 2.5 g eines schwach gelb gefärbten Oels über, in dem der Analyse nach Cinnamylsenföl vorliegt.

0.0725 g Sbst.: 0.1808 g CO_2 0.0332 g H_2O 0.0956 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 760 mm

$C_{10}H_9NS$ Ber. C 68.6 H 5.1 N 8.0
Gef. C 68.0 H 5.1 N 7.6

Umsetzung mit Anilin:

1 g Anilin wird in ätherischer Lösung mit 1 g Cinnamylsenföl gemischt und die Lösung mit Alkohol versetzt, wobei sofort Kristallisation eintritt. Aus Essigester-Ligroin erhält man 0.7 g schön ausge-

bildete Kristalle vom Schmp. 121—122°. Eine Mischung dieses Produktes mit Phenyl-cinnamyl-thioharnstoff [60]) schmolz bei 118°.

Oxydation des Cinnamylrhodanids.

0.123 g Cinnamylrhodanid in 10 ccm Eisessig wurden mit 1 g Chromsäure (in 40 ccm Eisessig) 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde in 100 ccm Wasser gegossen und mehrmals mit Aether extrahiert, der darauf mit Natriumcarbonatlösung mehrmals durchgeschüttelt wurde. Die gesamte Natriumcarbonatlösung wurde auf dem Wasserbad weitgehend abgedampft und dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich Kristalle abschieden, die nach zweimaliger Sublimation im Vakuum durch Schmp. und Mischschmp. als Benzoesäure erwiesen wurden (Ausbeute 20 mg).

Darstellung von Cinnamylacetessigester.

Zu 5 g Natriumpulver in 100 ccm Benzol läßt man langsam 30 g Acetessigester fließen und erhitzt bis zum Verschwinden des Natriums, wobei sich der Natriumacetessigester abscheidet. Hierzu gibt man 35 g Cinnamylchlorid und kocht 48 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten schüttelt man mit wenig Alkohol und viel Wasser durch. Das beim Verdampfen der Benzolschicht zurückbleibende Oel wird im Vakuum destilliert. Bei 200° und 14 mm destilliert der Cinnamylacetessigester (15 g).

0.1116 g Sbst.: 0.2988 g CO_2 0,0707 g H_2O

$C_{15}H_{18}O_3$ Ber. C 73.2 H 7.3
Gef. C 73.0 H 7.1

Bromtitration:

0.1690 g Sbst. verbrauchten 0.1800 g Brom, also bei einer Summenformel $C_{15}H_{18}O_3$ 3.4 Atome.

Bei 258° und 14 mm ging dann noch eine kleine Fraktion (2 g) über, allerdings unter geringer Zersetzung. Die Analyse zeigte das Vorliegen von Dicinnamylacetessigester an.

0.1321 g Sbst.: 0.3872 g CO_2 0.0862 g H_2O

$C_{24}H_{26}O_3$ Ber. C 79.6 H 7.2
Gef. C 79.9 H 7.3

Säurespaltung des Cinnamylacetessigesters.

7 g Cinnamylacetessigester wurden mit 50 ccm 10%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt und darauf in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied. Dies wurde ausge-

[60]) Darst. nach Posner, B. **26**, 1860 (1893).

äthert und destillierte im Vakuum bei 160° und 12 mm. Mit Semicarbazid entstand ein Semicarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 130° schmolz. Bei der katalytischen Hydrierung des erhaltenen Produktes entstand ein Keton, dessen Semicarbazon sich durch Schmp. und Mischschmp. als identisch mit dem Semicarbazon des δ-Phenylbutyl-methylketons erwies. Der Schmp. lag nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 143°.

0.1152 g Sbst.: 0.2850 g CO_2 0.0848 g H_2O

$C_{13}H_{19}ON_3$ Ber. C 67.0 H 8.1
Gef. C 67.5 H 8.2

Die alkalische Schicht wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dann wiederum mit Aether extrahiert. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieb 1.2 g einer Säure, die nach Schmp. und Mischschmp. mit γ-Benzalbuttersäure identisch war.

Umsetzung von β-Aethoxycrotonester mit Zimmtalkohol.

30 g β-Aethoxycrotonester wurden mit 30 g Zimmtalkohol und 10 g Ammonchlorid eine Stunde im Oelbad auf 150° erhitzt, wobei Aethylalkohol neben wenig Aethoxycrotonester entwich. Die zurückbleibende Masse wurde mit Aether aufgenommen, mehrmals mit Wasser kräftig durchgeschüttelt und das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Oel im Vakuum fraktioniert. Bei 162° und 12 mm destillierten 18 g eines Produktes mit folgenden Analysenzahlen:

0.1675 g Sbst.: 0.4502 g CO_2 0.1111 g H_2O

$C_{15}H_{18}O_3$ Ber. C 73.1 H 7.35
Gef. C 73.3 H 7.4

Bromtitration.

0.1712 g Sbst. verbrauchten 0.1680 g Brom, das sind bei einer Summenformel $C_{15}H_{18}O_3$ 3 Atome Brom. Es liegt β-Cinnamylcrotonester vor. Das im Kolben zurückgebliebene Oel destillierte unter 12 mm bei ca. 250° unter starker Zersetzung. Es wurde noch einmal destilliert, und ging nun unter 0.5 mm bei 200—210° über, auch hier unter geringer Zersetzung. Die Struktur der vorliegenden Verbindung $C_{24}H_{26}O_3$ ist bereits im theoretischen Teil diskutiert worden

0.0869 g Sbst.: 0,2540 g CO_2 0.0543 g H_2O

$C_{24}H_{26}O_3$ Ber. C 79.6 H 7.2
Gef. C 79.7 H 7.0

Bromtitration.

0.0862 g Sbst. verbrauchten 0.1060 g Brom, das heißt bei einer Molekularformel $C_{24}H_{26}O_3$ 5.6 Atome Brom.

Säurespaltung des β-Cinnamoxycrotonesters.

10 g Cinnamoxycrotonester werden langsam zu 5 Mol. alkoholischer Kalilauge getropft und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach 1 Std. wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei sich ein Oel abschied, das mit Aether extrahiert und im Vakuum fraktioniert wurde. Kp_{12} 120—122°. Es liegt der Cinnamylisopropenyläther vor.

0.1007 g Sbst.: 0,3031 g CO_2 0,0716 g H_2O

$C_{12}H_{14}O$ Ber. C 82.8 H 8.0
Gef. C 82.1 H 8.0

Bromtitration.

0.1562 g Sbst. und 0.1048 g Sbst. verbrauchten 0.2380, 0.1580 g Brom, das sind bei einer Molekularformel $C_{12}H_{14}O$ 3.4, 3.3 Atome Brom.

Die ausgeätherte Lösung wurde nun mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wiederum ausgeäthert und der Aether abgedampft. Das zurückbleibende Oel wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Die bei 162° u. 12 mm übergehende Flüssigkeit war eine Säure. Es liegt die β-Phenyl-β-vinylpropionsäure vor, wie die folgenden Versuche zeigen. Ausbeute 1.2 g.

0.1537; 0.1773 g Sbst.: 0 4205; 0.4848 g CO_2 0.0950; 0,1060 g H_2O

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75.0 H 6.8
Gef. C 74.6; 74.6 H 6,9; 6.7

Oxydation der Abbausäure.

0.75 g Säure in 100 ccm 1%iger Natriumcarbonatlösung wurden langsam unter heftigem Rühren mit 1.5 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser versetzt. Nachdem die Lösung entfärbt war, wurde vom Mangandioxyd abfiltriert und auf dem Wasserbad stark eingedampft. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein Oel abschied, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dessen Verdampfen hinterblieb eine dicke, gelbe Flüssigkeit. Diese wurde im Vakuum fraktioniert, doch konnte der Siedepunkt wegen der geringen Substanzmenge nicht beobachtet werden. Destillation trat unter 12 mm bei ca. 240° Badtemperatur ein. Durch Sublimation wurden aus dem Destillat prismatische Kristalle erhalten, die nach Schmp. und Mischprobe Benzoesäure waren.

Hydrierung der Abbausäure.

1 g Säure wurde in 10 ccm Alkohol mit 1 g 5%igem Palladium-Bariumsulfat hydriert, wobei auf $C_{11}H_{12}O_2$ berechnet 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Ausbeute 1 g eines Oels, das nach der

Vakuumdestillation beim Stehen kristallisierte. Die Säure ist leicht löslich in Petroläther und in Methanol und konnte nur durch Vakuumsublimation gereinigt werden. Danach schmolz sie für sich und im Gemisch mit β-Phenylvaleriansäure bei 63°.

Umlagerungsversuch des β-Cinnamoxycrotonesters.

4 g Cinnamoxycrotonester wurden im Oelbad 6 Stdn. auf 260° erhitzt, wobei der schwach gelbe Ester sich in ein dunkelbraunes Oel verwandelte, das im Vakuum fraktioniert wurde. Als konstant siedendes Produkt wurden nur 0.8 g eines Oels vom $Kp._{12}$ 170—172° erhalten. Das Oel wurde der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge unterworfen, wobei eine weiße Flüssigkeit entstand, deren Semicarbazon sich durch Schmp. und Mischprobe identisch erwies mit dem Semicarbazon des 1-Phenyl-5-ketohexens-(1). Die ausgeätherte alkalische Lösung gab beim Ansäuern in Spuren eine Säure, die nach dem Trocknen auf Ton bei 87—89° schmolz, mit γ-Benzalbuttersäure aber eine Schmp.-Depression gab. Ihre Natur ist nicht aufgeklärt worden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Ernst Bergmann, bin ich für seine Hilfe und Unterstützung während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit zu wärmstem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Corte, wurde am 3. April 1910 als Sohn des Kaufmanns Alfred Corte in Berlin geboren. Von Ostern 1916 bis Ostern 1920 besuchte ich die Gemeindeschule in Hohenschönhausen, dann von Ostern 1920 ab das Königstädtische Realgymnasium in Berlin, an dem ich Ostern 1929 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1929 bis zum Ende des Wintersemesters 1932/33 studierte ich an der Universität Berlin Chemie, Chemische Technologie, Physik und Philosophie. Die vorliegende Dissertation begann ich im Sommersemester 1932 und beendete sie im Wintersemester 1932/33. Die dazu nötigen Arbeiten habe ich unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. E. Bergmann ausgeführt.